

2/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002530531

WPI Acc No: 1980-48558C/*198028*

Polyurethane elastomer prodn. - from organic diisocyanate(s), polyether diol(s) and/or polyester diols and other diol cpds., and chain lengtheners

Patent Assignee: TEIJIN LTD (TEIJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55054320	A	19800421				198028 B

Priority Applications (No Type Date): JP 78126856 A 19781017

Abstract (Basic): JP 55054320 A

The elastomers are produced from (1) organic diisocyanates, (2) polyether diols and/or polyester diols and diols of formula (I) and n3) chain-lengthening agents (where R1 and r2 are alkylene oxide; and n and m are 2-30).

Pre. (I) have a mol. wt. of 400-3000. Polyether diols include polyoxytetramethylene glycol, polyoxypropylenetetramethylene glycol. Polyester diols include polyesters obtd. from, sebacic acid or adipic acid and 2-propylene glycol, 1-4-butanediol, etc. (I) includes tetramethylene diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate. (3) includes aminoacetic acid hydrazide, beta-aminopropionic acid hydrazide, ethylenediamine. The reaction of isocyanate-modified prepolymers and chain extenders is mild, and gelation of the reaction mixt. is inhibited.

The present polyurethanes have excellent physical properties. UV resistance, and combustion gas-yellowing resistance. Yarn and fibre formed from the elastomer are free from mutual adhesion.

Derwent Class: A25; F01

International Patent Class (Additional): C08G-018/48; C08J-009/02

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—54320

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 18/48
18/66
// C 08 J 9/02

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
7016—4 J
7365—4 F

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリウレタン弾性体の製造方法

⑯ 発明者 高橋勇

岩国市山手町3丁目1番3号

⑰ 特 願 昭53—126856

⑱ 出 願 人 帝人株式会社

⑲ 出 願 昭53(1978)10月17日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 発 明 者 曾我旺

㉑ 代 理 人 弁理士 前田純博

岩国市尾津町1—28—5

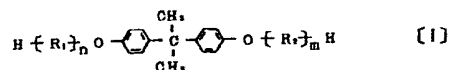
明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン弾性体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 有機ジイソシアネート、ポリエーテルジオールおよび／またはポリエステルジオールおよび鎖伸長剤とからポリウレタン弾性体を製造する方法において、ジオールとしてポリエーテルジオールおよび／またはポリエステルジオールと下記式〔1〕で示されるジオールを併用することを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法。



〔式中 R₁, R₂ はアルキレンオキサイド基, n および m は 2 ~ 30 の整数を表わす。〕

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン弾性体の製造法に関する。更に詳しくは本発明は、優れた物理的性質

を有し、かつ耐紫外線性、耐燃焼ガス黄変性並びに密着防止性に優れたポリウレタンを工業的に容易に製造する方法に関する。

従来公知のポリウレタン用ポリエーテルまたはポリエステル等のポリヒドロキシ化合物に、芳香族ジイソシアネート及びジアミンの如き鎖伸長剤を反応させて得られたポリウレタン弾性体は、弾性繊維や合成皮革などの用途に広く使用されている。しかし、これらのポリウレタン弾性体は一般に空気中の紫外線で黄変および方化を生じ、さらには空気中の酸化窒素ガスや燃焼ガスにより黄変するという欠点がある。さらにまた粘着性が強く、フィルム及び糸条間で互いに密着し剥離するのにしばしば困難をともなうという欠点も有する。黄変や方化を防止するため芳香族ジイソシアネートの代りに脂肪族ジイソシアネートを用いたポリウレタン弾性体が知られているが、この場合には反応性や生成ポリウレタンの機械的性質が不良となる欠陥を有する。

また従来のポリウレタン弾性体の製造法は、反応操作の制御が難かしいという欠点もあつた。即ち、ポリエーテルまたはポリエステル等のポリヒドロキシ化合物と有機ジイソシアネートとからポリウレタンのプレポリマーを製造し、これにジアミン等の鎖伸長剤を反応させてポリウレタン重合体を得る際、反応が極めて激烈であつてゲルを発生しやすく、反応を制御して線状のポリウレタン重合体を製造するのにしばしば困難を伴ふという欠点があつた。これらの欠点を解決するために、低温重合等の装置制御の工夫により反応を制御し、ゲル化を防止する方法が知られているが、この場合には特殊な装置を必要とするという問題がある。

本発明者らはプレポリマーとジアミン等の鎖伸長剤との反応がおだやかでゲルを生じることなく、工業的に容易に物理的性質の優れたポリウレタン弾性体を製造する方法及びポリウレタン弾性体の耐紫外線性、耐燃焼ガス黄変性及び剥離性を改良する方法に関し、鋭意研究の結果、

- 3 -

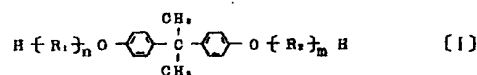
そして一般式 [1] のジオール化合物の分子量は 400 ~ 3000 の範囲にあるのが良く、特に 600 ~ 2300 のものが好ましい。

一般式 [1] のジオール化合物と併用するポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールは一般に広く知られているジオールでよく、ポリエーテルジオールとしては例えば、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、ポリオキシプロピレンテトラメチレングリコール等のポリエーテルが挙げられる。ポリエステルジオールとしては、アジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸の一種または二種以上とエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタングリコール等の一種または二種以上から得られたポリエステル、その他ポリエステルアミド、ポリエーテルエステル等をあ

- 5 -

特定のジオール組成物を用いることによつて本発明に到達したものである。

すなわち本発明は有機ジイソシアネート、ポリエーテルジオールおよび/またはポリエステルジオールおよび鎖伸長剤とからポリウレタン弾性体を製造する方法において、ジオールとしてポリエーテルジオールおよび/またはポリエステルジオールと下配一般式 [1] で示されるジオールを併用することを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法である。



〔式中 R_1, R_2 はアルキレンオキシド基、 n および m は 2 ~ 30 の整数を表わす。〕

本発明において使用される前記一般式 [1] であらわされるジオール化合物において、 R_1 および R_2 はアルキレンオキシド基である。アルキレンオキシド基としては例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、あるいはこれらの混合基が挙げられる。

- 4 -

げることができる。併用するのに特に好ましいのはポリエーテルジオールであり、ポリテトラメチレングリコールが推奨される。

本発明で使用する有機ジイソシアネート類としてはテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,4-フエニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4/2,6-トリレンジイソシアネート混合物、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどのジイソシアネートがあげられる。鎖伸長剤としてはアミノ酢酸ヒドラジド、 α -アミノプロピオン酸ヒドラジド、 β -アミノプロピオン酸ヒドラジド、 β -アミノ- α, α -ジメチルアミノプロピオン酸等の低分子アミノ酸ヒドラジド類、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、2,3-ブチレンジアミン、ヘ

- 6 -

キサメチレンジアミン、ピペラジン、1,4-ジアミノピペラジン、トリレンジアミン、フエレンジアミン、ジフエニルメタンジアミン等のジアミン類、ヒドラジン、モノアルギルヒドラジン、1,4-ジヒドラジノエチレン等のヒドラジン類、カルボン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、テフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、水等で代表される2官能性低分子、量化合物が代表的なものである。

ポリウレタン弾性体を製造する方法としては、従来公知のポリウレタン弾性体の重合方法をそのまま利用することができる。一般式〔1〕と他のジオールを併用する方法は、最初から両者を混合した状態で反応してもよく、また別々に有機ジイソシアネートと反応させてもよい。ポリウレタン弾性体の代表的な製造方法はジオールと過剰量の有機ポリイソシアネートとの反応によりイソシアネート変性プレポリマーを得、次

- 7 -

いで鎖伸長剤と反応させる方法であるが、これに限定されることなく、ワンショット法あるいは鎖伸長反応を2段階に行う方法等により得ることができる。弾性繊維、フィルム、コーティング剤、シート等として使用する場合には、得られたイソシアネート変性プレポリマーを有機極性溶媒中で鎖伸長する方法を用いるのが好ましい。この場合にもイソシアネート変性プレポリマーと鎖伸長剤との反応を2段階以上に分けるなどの変形方法をとることは何らさしつかえない。

有機極性溶剤としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレン尿素、N-メチル-2-ピリドン等がある。

かくして得られたポリウレタン弾性体は物理的性質、耐紫外線性、ならびに耐燃焼ガス性に優れているばかりでなく、糸条間並びにフィルム間の粘着性に優れている。さらに本発明の方

- 8 -

法によれば、ポリウレタン弾性体を得る反応過程において、イソシアネート変性プレポリマーとジアミン等の鎖伸長剤との反応がおだやかであり、ゲル化が抑制されるので反応の制御が容易であるという利点がある。

以下実施例について本発明を説明する。実施例中の「部」および「g」は特にことわらない限り重量基準である。また実施例中における種々の物性の測定方法は以下の通りである。

(1) 耐光性

精練した弾性糸またはフィルムをフエード・オ・メーター中で40時間照射前後の着色度ならびに糸の強度（g/デニール）を測定した。着色度はイエロースケールを用い未処理弾性糸またはフィルムを1級として5段階に分けた。1級は不変、2級は微黄色、3級は淡黄色、4級は黄色、5級は弱黄褐色を示す。強度は未処理弾性糸を100%として強度保持率を求めた。

- 9 -

(2) ガス着色性

耐燃焼ガス性の試験は以下のとおり方法で行った。プロパンガス（400cc/min）を完全燃焼させ（炎の先端に金網をおいた状態）直径1.0cmの円形の吸入管より試料室（0.05ml）に導入し、試料室ではファンによりガスを均一に拡散させ全体が50℃になるようにし、ガスは通気孔より定量的に排気させた。精練した弾性糸またはフィルムを上記試料室で10時間暴露試験を行つたのち、耐光性と同様の方法でイエロースケールを用いて着色度の級判定を行つた。

酸化窒素ガス暴露試験はJISL-0855により実施し、着色度は耐光性と同様の方法でイエロースケールにより級判定した。

(3) 粘着性

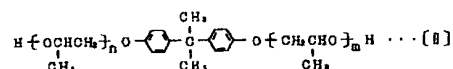
厚さが0.05mm、面積が1cm²のフィルムを2枚重ねカバーガラスにはさんで0.5kgの荷重をかけ乾燥機中に24時間放置した。その後、荷重している2枚のフィルムの先端を

- 10 -

チャフクではさみ、引張試験機を用いて2枚のフィルムを剝離させ引張抵抗度 (K_g/cm) を測定した。

実施例1～6および比較例1

下記式 [B]



[式中、nおよびmは2～30の整数]

で表わされる平均分子量2000のジオール390部と、平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール3510部を混合したジオールと、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート1000部とを90℃で50分間反応させて、末端がイソシアネート基である中間重合体（プレポリマー）を得た。この中間重合体をジメチルホルムアミド7000部に溶解し十分に攪拌しながら17℃に冷却した。一方β-アミノ酸プロピオン酸1918部とジエチルアミン10部をジメチルホルムアミド4700部に添加し十分

- 11 -

に攪拌混合した。この混合溶液に前記中間重合体の溶液を徐々に添加攪拌して、溶液粘度が1000ポイズに達した時点で反応を終了させ、ゲルを発生することなく安定性良好な31%のポリウレタン重合体溶液を得た（実施例1）。

一般式 [B] で表わされる平均分子量2000のジオールと、平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコールの混合比を表1表に示した如く種々変更して、実施例1と同様の方法により重合体溶液を得た（比較例1及び実施例2～6）。実施例2～6の場合には反応中にゲルが発生することなく安定な溶液が得られたが、比較例1の場合には反応が急激であり一部ゲルが発生した。

夫々の重合体溶液には重合途中で二酸化チタン2%、公知の酸化防止剤0.5%ならびに紫外線吸収剤0.5%を添加した。夫々の重合体溶液について脱泡したのち公知の乾式紡糸法により40デニールのフィラメント糸を得た。また重合体溶液の一部より厚さ0.05mmのフィルムを

- 12 -

作成した。

これらの試料について耐光性、ガス着色性、剝離性そして強度を測定した。得られたフィラメント糸またはフィルムは第1表に示す如く強度が大きく耐光性、耐ガス着色性に優れさらに剝離性についても良好なものであった。

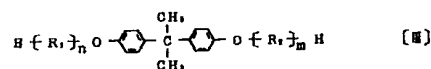
第1表

	ポリエーテルジオール (モル比)		強度 (%)	伸度 (%)	耐光性		耐ガス着色性		剝離性 (K_g/cm)
	式[B]の ジオール	ポリオキシ テトラメチレ ングリコール			強度 保持率 (%)	着色度 (級)	NOX (級)	フロビン (級)	
比較例1	0	100	1.15	490	37	4	5	3	0.285
実施例1	10	90	1.16	510	55	3	2.5	2	0.065
2	30	70	1.10	570	86	2	2	1.5	0.025
3	40	60	1.09	605	95	2	2	1.5	0.029
4	50	50	1.12	620	75	1.5	3	2	0.034
5	60	40	1.02	675	90	1.5	2	1.5	0.032
6	70	30	0.95	710	83	2	2	1.5	0.047

- 13 -

実施例7～9および比較例2

下記式 [B]



[式中、R₁およびR₂はモル比でプロピレンオキサイド70%とエチレンオキサイド30%の混合フルキレンオキサライドの基、nおよびmは2～30の整数。]

で表わされる平均分子量1800のジオール1053部と平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール2730部を混合したジオールと、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート1000部とを85℃で60分間反応させて、末端がイソシアネート基である中間重合体（プレポリマー）を得た。この中間重合体をジメチルホルムアミド7000部に溶解し、十分に攪拌しながら30℃に冷却した。一方、1,2-プロピレンジアミン1302部とジエチルアミン10部をジメチルホルムアミド4700部に添加し十分に攪拌した。この混合溶液に前記中間重合体

- 14 -

第2表

	ポリエーテルジオール (モル比)		強度 (kg)	伸度 (%)	耐光性		耐ガス着色性		耐摩性 (kg/cm)
	式(Ⅱ)の ジオール	ポリオキシテトラメチレン グリコール			強度 保持率 (%)	着色度 (級)	NOX (級)	プロパン (級)	
比較例2	0	100	116	485	39	4	5	4	0.159
実施例7	30	70	118	655	54	25	4	3	0.105
〃 8	40	60	120	690	65	20	3	25	0.083
〃 9	70	30	0.98	635	52	25	4	3	0.094

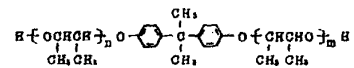
の溶液を徐々に添加攪拌して、溶液粘度が1000ポイズに達した時点で反応を終了させ、安定性良好な31%の重合体溶液を得た。重合の途中で二酸化チタン4%、公知の酸化防止剤1%並びに紫外線吸収剤0.5%を添加した(実施例7)。

一般式(Ⅱ)で表わされる平均分子量1800ジオールと平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコールの混合比を第2表に示した如く種々変更して実施例7と同様の方法で重合体溶液を得た(比較例2及び実施例7~9)。

実施例1と同様の方法により40デニールのフィラメント糸と厚さ0.05mm/filのフィルムを作成した。得られたフィラメント糸またはフィルムは第2表に示す如く伸度が大きく耐光性、耐ガス着色性に優れさらに耐摩性についても良好なものであった。

実施例10~12

下配式(Ⅲ)



〔式中n及びmは2~30の整数〕

で表わされる平均分子量2000のジオールと、平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコールの合計重量が3900部になるように、混合比を第3表に示すように種々変更して用いた。各ジオールとジフェニールメタン-4,4'-

-15-

-16-

ジイソシアネート1000部を90℃で50分間反応させて、末端がイソシアネート基である中間重合体(プレポリマー)を得た(実施例10~12)。以下実施例1と同様にして重合体溶液を得たのち、40デニールのフィラメント糸と厚さ0.05mm/filのフィルムを作成した。得られたフィラメント糸またはフィルムは第3表に示す如く伸度が大きく耐光性、耐ガス着色性に優れさらに耐摩性についても良好なものであった。

第3表

	ポリエーテルジオール (モル比)		強度 (kg)	伸度 (%)	耐光性		耐ガス着色性		耐摩性 (kg/cm)
	式(Ⅲ)の ジオール	ポリテトラメチレン グリコール			強度 保持率 (%)	着色度 (級)	NOX (級)	プロパン (級)	
実施例10	40	60	117	695	98	15	2	15	0.021
〃 11	50	50	115	635	85	15	25	2	0.030
〃 12	70	30	105	645	82	2	25	2	0.052

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純

-17-

(19) Japanese Patent Office (JP), (12) Japanese Patent Publication (A), (11) Japanese Patent Application Laid-Open, 55-54320, (43) Laid-open on April 21, 1980, Identification ~~number~~, In-office serial number, Number of inventions: 1, Examination not requested, (5 pages in total in Japanese original)

(54) Title of the invention: Methods for producing polyurethane elastomers

(21) Application No. 53-126856, (22) Filed on October 17, 1978,

(72) Inventor: SOGA, 1-28-5, OZU-Cho, IWAKUNI-Shi,

(72) Inventor: I. TAKAHASHI, 3-1-3, YAMATE-Cho, IWAKUNI-Shi,

(71) Applicant: TEIJIN CO., LTD., 1-11, MINAMIHONMACHI, HIGASHI-Ku, OSAKA-Shi

(74) Agent: Patent attorney: S. MAEDA

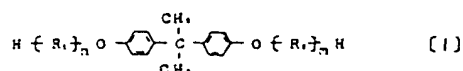
SPECIFICATION

1. Title of the invention

Methods for producing polyurethane elastomers

2. What is claimed is:

(1) A method for producing a polyurethane elastomer from an organic diisocyanate, a polyether diol and/or a polyester diol, and a chain propagating agent, wherein a polyether diol and/or a polyester diol and a diol represented by Formula [I] shown below are employed simultaneously as diols.



wherein R_1 and R_2 represent alkylene oxide groups, n and m represent integers of 2 to 30.

3. Detailed description of the invention

The present invention relates to a method for producing a polyurethane elastomer. More particularly, the present invention relates to a method for producing a polyurethane elastomer having excellent physical properties together with excellent UV resistance, flammable gas yellowing resistance and anti-blocking ability readily and industrially.

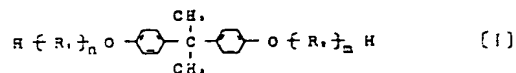
A known conventional polyurethane elastomer obtained by reacting a chain propagating agent such as aromatic diisocyanates and diamines with a polyhydroxy compound such as polyethers or polyesters for polyurethanes is employed widely in elastic fibers and synthetic leathers. However, such polyurethane elastomer usually undergoes yellowing or degradation due to environmental ultraviolet lights and also involves disadvantage that yellowing due to environmental nitrogen oxide gases and flammable gases may occur. In addition, its high tackiness causes close contact between films and between fibers, resulting in difficulty in peeling. While a polyurethane elastomer is known which is obtained by using an aliphatic diisocyanate instead of an aromatic diisocyanate in an attempt to prevent the yellowing and the degradation mentioned above, it involves disadvantageously poor reactivity and mechanical characteristics of a product polyurethane.

On the other hand, a conventional method for producing a polyurethane elastomer involves disadvantage due to difficulty in regulating the reaction process. Thus, when a polyhydroxy compound such as polyethers or polyesters and an organic diisocyanate are used to produce a polyurethane prepolymer which is then reacted with a chain propagating agent such as diamines to obtain a polyurethane polymer, the reaction is extremely drastic and tends to form a gel, causing problems due to difficulty in regulating the reaction in order to produce a linear polyurethane polymer. For the purpose of solve such problems, an attempt is made to regulate the reaction and to prevent the gel formation by means of modification in the device control of low temperature polymerization etc., which involves disadvantage that a special instrumentation is required.

We made much effort in study on a method for producing a polyurethane elastomer having excellent physical properties industrially without forming a gel while keeping the reaction between a prepolymer and a chain propagating agent such as diamines as well as on a method for improving the UV resistance, flammable gas yellowing resistance and peeling ability of a polyurethane elastomer, and finally established the present invention by utilizing a certain diol composition.

Accordingly, the present invention is a method for producing a polyurethane elastomer from an organic diisocyanate, a polyether diol and/or a polyester diol, and a chain

propagating agent, wherein a polyether diol and/or a polyester diol and a diol represented by Formula [I] shown below are employed simultaneously as diols.



wherein R_1 and R_2 represent alkylene oxide groups, n and m represent integers of 2 to 30.

In a diol compound represented by Formula [I] employed in the present invention, R_1 and R_2 represent alkylene oxide groups. The alkylene oxide groups may be ethylene oxide group, propylene oxide group, butylene oxide group and mixtures thereof. The molecular weight of a diol compound represented by Formula [I] is preferably within the range from 400 to 3,000, more preferably, 600 to 2,300.

The polyether diol or the polyester diol which is employed simultaneously with a diol compound represented by Formula [I] may be an ordinary diol known widely, and the polyether diol includes, for example, polyethers such as polyoxytetramethylene glycol, polyoxypentamethylene glycol, polyoxypropylene tetramethylene glycol and the like. The polyester diol includes, for example, polyesters obtained from one or more of dibasic acids such as adipic acid and sebacic acid and one or more of ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 2,2-dimethyl-1,3-propane diol, 1,4-butane diol, hexamethylene glycol, pentamethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-

cyclohexane dimethane glycol and the like, as well as polyester amides and polyetheresters. It is particularly preferable to use a polyether diol simultaneously, and a polytetramethylene glycol is recommended.

The organic diisocyanate which is employed in the present invention includes diisocyanates such as tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, xylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,4/2,6-tolylene diisocyanate mixture, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, naphthalene diisocyanate and the like. The chain propagating agent includes low molecular amino acid hydrazides such as aminoacetic acid hydrazide, α -aminopropionic acid hydrazide, β -aminopropionic acid hydrazide, β -amino- α , α -dimethylaminopropionic acid and the like, diamines such as ethylene diamine, 1,2-propylene diamine, 1,4-butylene diamine, 2,3-butylene diamine, hexamethylene diamine, piperazine, 1,4-diaminopiperazine, tolylene diamine, phenylene diamine, diphenylmethane diamine and the like, hydrazines such as hydrazine, monoalkyl hydrazine, 1,4-dihydrazinoethylene and the like, dihydrazides such as carboxylic acid dihydrazides, succinic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, terephthalic acid dihydrazide and the like, glycols such as ethylene glycol, 1,4-butane diol and the like, difunctional low molecular compound such as H_2O .

A polyurethane elastomer may be produced by using a known polyurethane elastomer polymerization method as it is. The manner in which a compound of Formula [I] is used together with other diols may involve the reaction of the both components which have previously been mixed, or the reaction of each component with an organic diisocyanate which is conducted independently. While a representative method for producing a polyurethane elastomer employs reaction between a diol and an excess of an organic polyisocyanate to obtain an isocyanate-modified prepolymer, which is then reacted with a chain propagating agent, other methods such as one shot method or 2-step chain propagation reaction may also be employed. When employed in elastic fibers, films, coatings and sheet materials, it is preferable to use the isocyanate-modified prepolymer obtained in subjected to chain propagation in an organic polar solvent. Also in such case, the reaction between the isocyanate-modified prepolymer and the chain propagating agent may be conducted in a modified manner, such as, in two or more steps.

The organic polar solvent includes, for example, dimethylformamide, dimethylacetoamide, diethylformamide, dimethylsulfoxide, hexamethylphosphoramide, tetramethylene urea, N-methyl-2-pyrrolidone and the like.

A polyurethane elastomer obtained as described above exhibits excellence not only in physical properties, UV

resistance and flammable gas resistance but also in inter-fiber and inter-film peeling ability. Also according to the present invention, the reaction between an isocyanate-modified prepolymer and a chain propagating agent such as diamines during the course of reaction for obtaining a polyurethane elastomer is mild and the gel formation is suppressed, resulting in advantage that the reaction can easily be controlled.

The present invention is further described in the following examples. Parts and % in the examples are by weight unless otherwise specified. Various parameters of the physical properties shown in the examples were determined as follows.

(1) Light resistance

The coloration degree and the strength (g/denier) of a refined elastic fiber or film before and after irradiation for 40 hours in FADE O METER were determined. The coloration degree was classified into 5 degrees using a yellow scale, with an untreated elastic fiber or film being regarded as Grade 1. Grade 1 indicated no change in color, Grade 2 indicated slightly yellow color, Grade 3 indicated pale yellow color, Grade 4 indicated yellow color, and Grade 5 indicated weakly yellowish tan color. The strength was represented as a strength-maintaining rate with an untreated elastic fiber being regarded as 100 %.

(2) Gas coloration

Flammable gas resistance was determined by the method described below. Propane gas (400 cc/mm) was subjected to perfect combustion (with a metal mesh being placed in the top of the flame) and introduced, via a round aspiration tube whose diameter is 10 cm, into a sample chamber (0.05 m^3), in which the gas was forced to distribute uniformly using a fan to keep the entire chamber at 50°C , with the gas being discharged quantitatively through a ventilation hole. The refined fiber or film was exposed for 10 minutes in the sample chamber described above and then evaluated for the clear color degree using a yellow scale in the manner similar to that used for the light resistance.

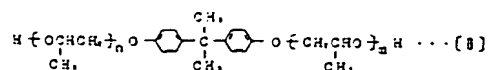
Nitrogen oxide exposure test was conducted in compliance with JISL-0855, and the coloration degree was evaluated similarly as in the determination of the light resistance to judge as any Grade.

(3) Peeling ability

Two films, each of which had the thickness of 0.05 mm and the surface area of 1 cm^2 , were overlaid and sandwiched between the cover glasses, which were then allowed to stand in a drier for 24 hours while being loaded with the weight of 0.5 kg. Thereafter, the tips of the two films which were in a close contact were pinched and peeled from each other using a tensile test device to determine the tensile resistance (kg/cm^2).

Examples 1 to 6 and Comparative 1

A diol consisting of 390 parts of the diol whose average molecular weight was 2,000 and which was represented by Formula [II]:



wherein n and m are integers of 2 to 30 and 3,510 parts of polyoxytetramethylene glycol whose average molecular weight was 2,000 was reacted with 1,000 parts of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate at 90 °C for 50 minutes to obtain an intermediate polymer having isocyanate groups at its terminals (prepolymer). This intermediate polymer was dissolved in 7,000 parts of dimethylformamide and cooled to 17 °C with stirring thoroughly. Separately, 191.8 parts of β-amino acid propionic acid and 10 parts of diethylamine were added to 4,700 parts of dimethylformamide and mixed thoroughly with stirring. To the solution mixture thus obtained, the solution of the intermediate polymer described above was added portionwise with stirring, and when the viscosity of the solution reached to 1000 poise the reaction was terminated to yield, without gel formation, a 31 % polyurethane polymer solution having satisfactory stability (Example 1).

With changing the ratio of the diol whose average molecular weight was 2,000 and which was represented by Formula II and the polyoxytetramethylene glycol whose average molecular weight was 2,000 into those shown in Table 1, polymer solutions

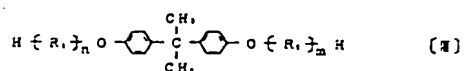
were obtained similarly as in Example 1 (Comparative 1 and Examples 2 to 6). In Examples 2 to 6, stable solutions were obtained during reaction without gel formation, but in Comparative 1 the reaction was too rapid and gel was formed partially.

In each polymer solution, titanium dioxide, a known antioxidant and UV absorber were incorporated during polymerization at the concentrations of 2 %, 0.5 % and 0.5 %, respectively. Each polymer solution was defoamed and then formed into a 40 denier filament by a known dry spinning method. A portion of the polymer solution was employed to form a film whose thickness was 0.05 mm.

The samples thus obtained were examined for their light resistance, gas coloration and peeling ability as well as strength and extension. The filaments and films obtained exhibited high extensions, excellent light resistance and gas coloration resistance and satisfactory peeling ability, as evident from Table 1.

Table 1, (1)Comparative 1, (2)Example 1, (3)Polyether diol (molar ratio), (4)Diol of Formula [II], (5)Polyoxytetramethylene glycol, (6)Strength, (7)Extension, (8)Light resistance, (9)Strength maintaining degree, (10)Coloration degree (Class), (11)Gas coloration resistance, (12)Nox (Class), (13)Propane (Class), (14)Peeling ability, Examples 7 to 12 and Comparative 2

A diol consisting of 1,053 parts of the diol whose average molecular weight was 1,800 and which was represented by Formula [III]:

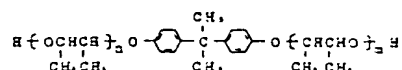


wherein R_1 and R_2 are alkylene oxide groups consisting of 70 % propylene oxide and 30 % ethylene oxide as molar ratio, and n and m are integers of 2 to 30 and 2,730 parts of polyoxytetramethylene glycol whose average molecular weight was 2,000 was reacted with 1,000 parts of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate at 85°C for 60 minutes to obtain an intermediate polymer having isocyanate groups at its terminals (prepolymer). This intermediate polymer was dissolved in 7,000 parts of dimethylformamide and cooled to 30°C with stirring thoroughly. Separately, 130.2 parts of 1,2-propylenediamine and 10 parts of diethylamine were added to 4,700 parts of dimethylformamide and mixed thoroughly with stirring. To the solution mixture thus obtained, the solution of the intermediate polymer described above was added portionwise with stirring, and when the viscosity of the solution reached to 1000 poise the reaction was terminated to yield a 31 % polyurethane polymer solution having satisfactory stability. During polymerization, titanium dioxide, a known antioxidant and UV absorber were incorporated at the concentrations of 4 %, 1 % and 0.5 %, respectively (Example 7).

With changing the ratio of the diol whose average molecular weight was 1,800 and which was represented by Formula III and the polyoxytetramethylene glycol whose average molecular weight was 2,000 into those shown in Table 2, polymer solutions were obtained similarly as in Example 7 (Comparative 2 and Examples 7 to 9). Similarly as in Example 1, 40 denier filaments and 0.05 mm thickness films were prepared. The filaments and films obtained exhibited high extensions, excellent light resistance and gas coloration resistance and satisfactory peeling ability, as evident from Table 2.

Table 2, (1)Comparative 2, (2)Example 7, (3)Polyether diol (molar ratio), (4)Diol of Formula [III], (5)Polyoxytetramethylene glycol, (6)Strength, (7)Extension, (8)Light resistance, (9)Strength maintaining degree, (10)Coloration degree (Class), (11)Gas coloration resistance, (12)Nox (Class), (13)Propane (Class), (14)Peeling ability, Examples 10 to 12

The ratio of the diol whose average molecular weight was 2,000 and which was represented by Formula [IV]:



wherein n and m are integers of 2 to 30 and the polyoxytetramethylene glycol whose average molecular weight was 2,000 was changed as shown in Table 3 so that the total weight was 3,900 parts. Each diol and 1000 parts of

diphenylmethane-4,4'-diisocyanate were reacted at 90°C for 50 minutes to obtain an intermediate polymer having isocyanate groups at its terminals (prepolymer). Thereafter, the polymer solutions were obtained similarly as in Example 1 and 40 denier filaments and 0.05 mm thickness films were prepared. The filaments and films obtained exhibited high extensions, excellent light resistance and gas coloration resistance and satisfactory peeling ability, as evident from Table 3.

Table 3, (1)Example 10, (2)Polyether diol (molar ratio), (3)Diol of Formula [IV], (4)Polyoxytetramethylene glycol, (5)Strength, (6)Extension (Class), (7)Light resistance, (8)Strength maintaining degree, (9)Coloration degree (Class), (10)Gas coloration resistance, (11)Nox (Class), (12)Propane (Class), (13)Peeling ability,

Applicant TEIJIN CO., LTD.

Agent, Patent attorney, S.MAEDA